

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-031343

(43)Date of publication of application : 09.02.1993

(51)Int.Cl.

B01D 71/78

B01D 67/00

B01D 71/26

(21)Application number : 03-212623

(71)Applicant : TONEN CHEM CORP

(22)Date of filing : 30.07.1991

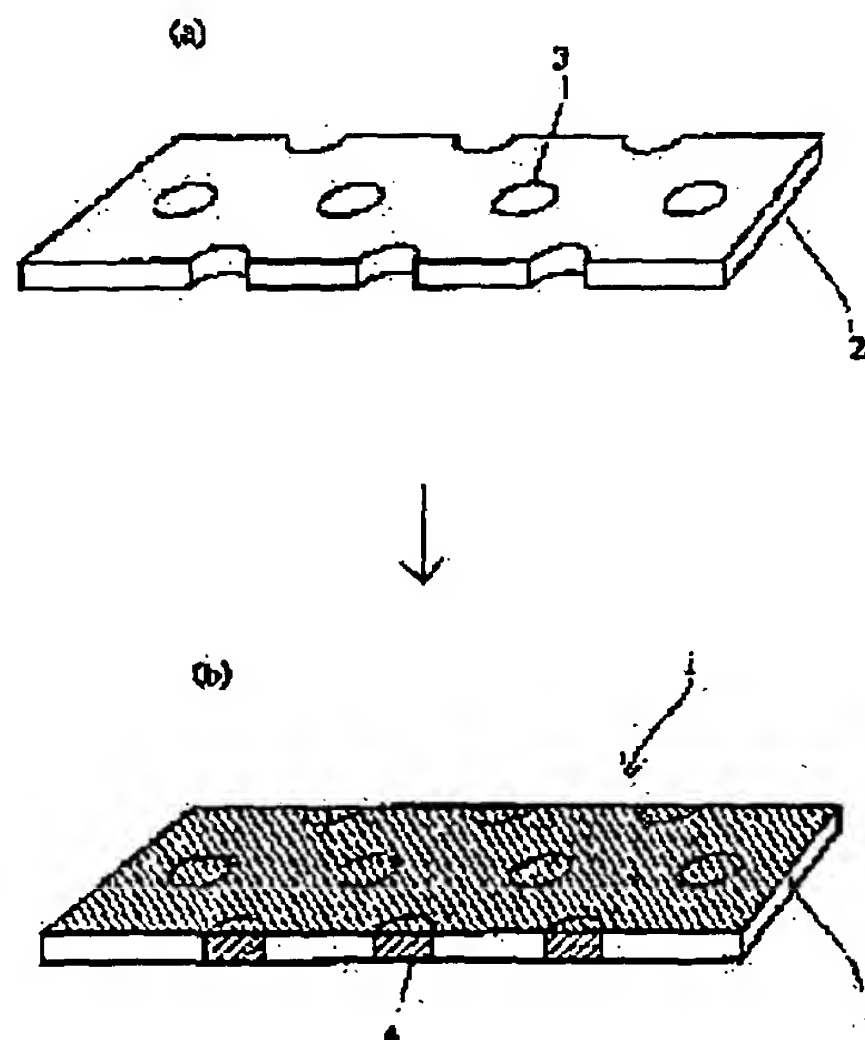
(72)Inventor : YAMAGUCHI TAKEHISA
NAKAO SHINICHI
KIMURA HISAFUMI

(54) SEPARATION MEMBRANE, ITS PRODUCTION AND SEPARATION METHOD

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a separation membrane capable of selectively removing an org. compound dissolved in water by performing the graft polymerization of a water-insoluble monomer on a polyethylene microporous membrane to substantially fill the pores of the microporous membrane with the graft polymer of the water-insoluble monomer.

CONSTITUTION: A uniform water-insoluble monomer emulsion is prepared by adding 0.1-100 pts.wt. of a water-insoluble monomer (e.g. ethyl acrylate) to 100 pts.wt. of water containing 0.1-50wt.% of a surfactant (e.g. sodium dodecylbenzenesulfonate). Next, a polyethylene microporous membrane 2 having a radical formed by the irradiation with plasma is brought into contact with the emulsion and the pores 3 of the membrane 2 are substantially filled with the graft monomer 4 of the water-insoluble monomer to prepare a separation membrane 1. An org. compound (e.g. chloroform) dissolved in water can be selectively removed by the separation membrane.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

04.12.1995

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

2725094

[Date of registration]

05.12.1997

[Number of appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-31343

(43)公開日 平成5年(1993)2月9日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
B 0 1 D	71/78	8822-4D		
	67/00	8822-4D		
	71/26	8822-4D		

審査請求 未請求 請求項の数10(全 9 頁)

(21)出願番号 特願平3-212623

(22)出願日 平成3年(1991)7月30日

(71)出願人 000221627

東燃化学株式会社

東京都中央区築地4丁目1番1号

(72)発明者 山口 猛央

埼玉県越谷市大里40-1 パークハイツ越谷545

(72)発明者 中尾 真一

東京都国分寺市泉町1-2-12-305

(72)発明者 木村 尚史

東京都練馬区石神井台1-19-9

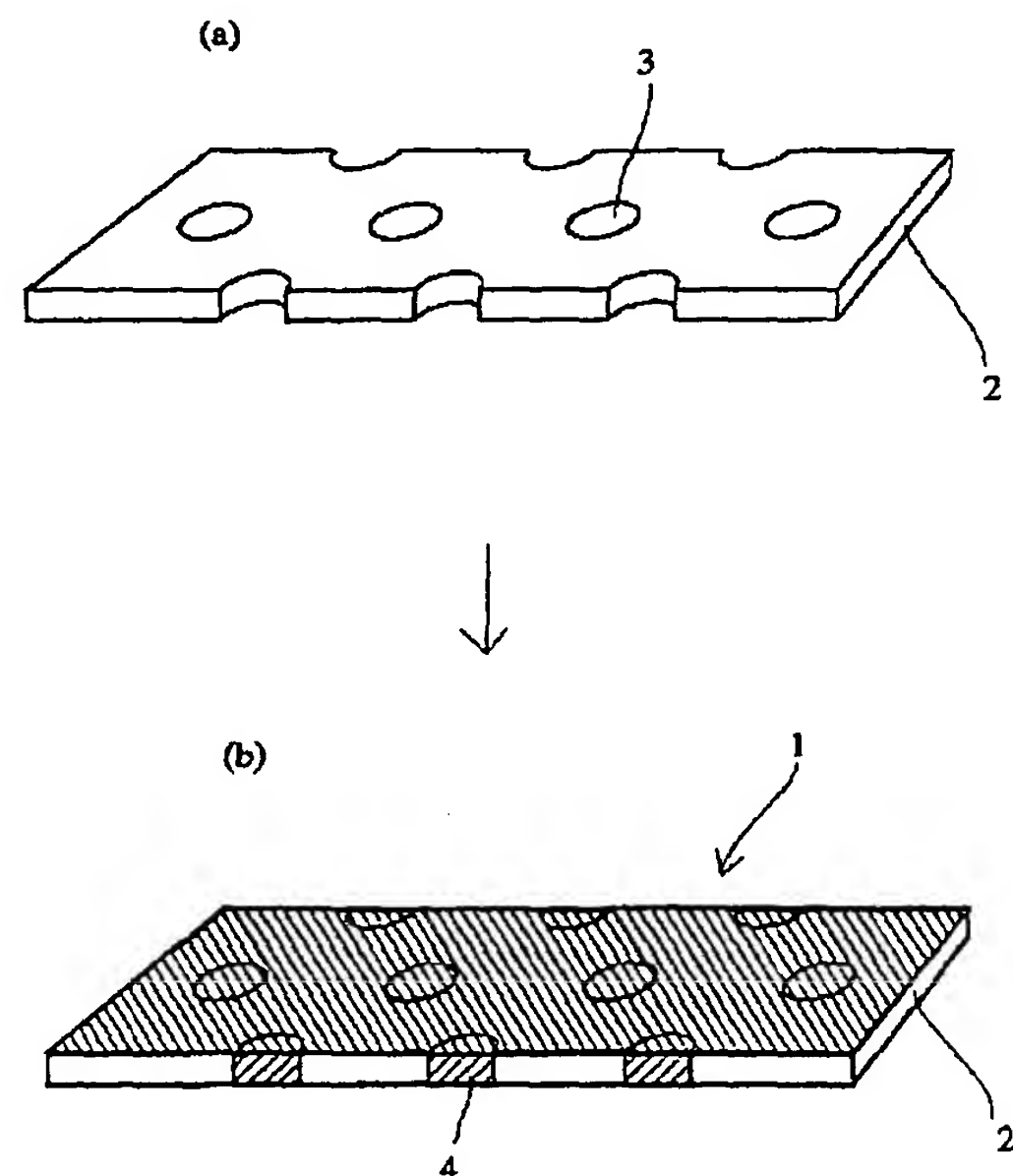
(74)代理人 弁理士 高石 橘馬

(54)【発明の名称】 分離膜、その製造方法及び分離方法

(57)【要約】

【目的】 水中に溶解している有機化合物を選択的に除去することができる分離膜を提供する。

【構成】 ポリエチレン微多孔膜2に非水溶性モノマーをプラズマグラフト重合し、もって前記微多孔膜2の細孔3を非水溶性モノマーのグラフト重合体4により実質的に充満した分離膜1である。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリエチレン微多孔膜に、非水溶性モノマーをプラズマグラフト重合し、もって前記微多孔膜の細孔を前記非水溶性モノマーのグラフト重合体により実質的に充満したことを特徴とする分離膜。

【請求項 2】 請求項 1 に記載の分離膜において、前記非水溶性モノマーが、有機化合物に親和性を有するものであることを特徴とする分離膜。

【請求項 3】 請求項 1 に記載の分離膜において、前記非水溶性モノマーが、有機ハロゲン化合物に親和性を有するものであることを特徴とする分離膜。

【請求項 4】 請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の分離膜において、前記非水溶性モノマーが、非水溶性のアクリル系モノマーであることを特徴とする分離膜。

【請求項 5】 請求項 4 に記載の分離膜において、前記非水溶性のアクリル系モノマーがエチルアクリレート又はブチルアクリレートであることを特徴とする分離膜。

【請求項 6】 (a) 非水溶性モノマーと界面活性剤とを水に加えて、均一な非水溶性モノマーのエマルジョン液を調製し、

(b) プラズマを照射してラジカルを生成させたポリエチレン微多孔膜を前記エマルジョン液に接触させ、もって、前記ポリエチレン微多孔膜の細孔を前記非水溶性モノマーのグラフト重合体により実質的に充満することを特徴とする分離膜の製造方法。

【請求項 7】 請求項 6 に記載の方法において、前記エマルジョン液は、界面活性剤を 0.1 ～ 50 重量%含有する水 100 重量部に、前記非水溶性モノマーを 0.1 ～ 100 重量部加えてなることを特徴とする分離膜の製造方法。

【請求項 8】 請求項 6 又は 7 に記載の方法において、前記界面活性剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを用いることを特徴とする分離膜の製造方法。

【請求項 9】 水中に含まれる有機化合物を選択的に分離する方法において、ポリエチレン微多孔膜に、非水溶性モノマーを用いたプラズマグラフト重合を行って前記微多孔膜の細孔を前記非水溶性モノマーのグラフト重合体により実質的に充満してなる分離膜を用い、パーベイパレーション法、蒸気透過法又は逆浸透法により前記非水溶性モノマーのグラフト重合体に親和性のある有機化合物を選択的に分離することを特徴とする分離方法。

【請求項 10】 請求項 9 に記載の方法において、前記細孔を充満するグラフト重合体がポリエチルアクリレート又はポリブチルアクリレートであり、水中に含まれる有機ハロゲン化合物を選択的に分離することを特徴とする分離方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は分離膜、その製造方法及び分離膜を用いた分離方法に関し、特に、水中に含まれ

るトリハロメタン等の有機化合物を選択的に分離除去することができる分離膜、その製造方法及びそのような分離膜を用いた分離方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 細孔を有する膜を用いて種々の混合物を分離する膜分離法は、近年益々さかんになり、その技術は様々な分野で応用されつつある。また膜分離法における分離対象物も固体-液体混合物のみならず、液体-液体、気体-気体、気体-液体混合物と広い範囲にわたり、種々の混合物に対する分離膜及び分離技術の開発に関心が集まっている。膜分離法による有機溶媒等の分離も注目されている分野の一つであり、従来簡単な方法では分離できなかった混合物（例えば、沸点が近接していて蒸留による分離が困難な混合物、共沸混合物、熱に弱い物質を含む混合物等）を分離又は濃縮する方法として研究されている。

【0003】ところで、水中に溶解している有機物、例えばトリハロメタン等の比較的低炭素数の有機ハロゲン化合物のいくつかは人体に対して毒性があるとの疑いがあり、発癌性が指摘されているものもある。近年、このような有機ハロゲン化合物が水道水中に含まれている場合が多いとの指摘があり、これを完全に除去する方法の確立が望まれている。

【0004】有機混合物を分離する方法として最近ではパーベイパレーション法が注目されているが、水中に溶解する有機物の除去にも分離膜を用いたパーベイパレーション法が試みられており、この方法に用いることができる分離膜として、アクリル酸エステル-アクリル酸共重合体膜（星優ら、日本膜学会第 12 年会、1990 年）や、変性シリコーン複合中空糸膜（伊東章ら、化学工学会第 22 回秋季大会、1989 年）等が提案されている。しかしながら、これらの膜では分離選択性が十分ではなく、水中に微量含まれるトリハロメタン等の有機化合物を確実に分離することはできない。

【0005】また、特開平 3-98632 号は、ポリエチレン微多孔膜にアクリルモノマーをグラフト重合し、微多孔膜の細孔をアクリルグラフト重合体により実質的に充満してなる分離膜を開示している。この分離膜は、有機物同士の混合物（例えばベンゼンとシクロヘキサン、クロホルムと n-ヘキサン、メチルアセテートとシクロヘキサン、アセトンと四塩化炭素等）から特定の成分を良好に分離することはできるが、本発明者等の研究によれば、無作為にアクリル系モノマーをポリエチレン微多孔膜にグラフト重合してその細孔をアクリルグラフト重合体により実質的に充満した分離膜を用いても、水中に含まれる有機化合物、特にクロホルム等のトリハロメタンを始めとする有機ハロゲン化合物を確実に分離除去することができないことがわかった。

【0006】プラズマグラフト重合等によりポリエチレン等からなる微多孔膜の細孔をグラフト重合体で充満さ

せてなるいわゆるフィリング重合膜を、水中に微量含まれる有機ハロゲン化合物等の有機化合物の分離除去に用いる場合、微多孔膜の細孔内に充満するグラフト重合体は非水溶性であるとともに、分離対象の有機化合物には良好な親和性を有することが必要である。すなわち、グラフト重合するモノマーは、基本的に非水溶性モノマーとなる。

【0007】ところで、分離性能等に優れた分離膜をプラズマグラフト重合により製造するには、微多孔膜（の細孔部）にほぼ均一なグラフト重合体を形成する必要があるが、そのためには、グラフト重合するモノマーを均一に溶解した溶液を用い、この溶液にラジカルを発生させた微多孔膜を接触するのが望ましい。本発明者等の研究によれば、特にグラフト重合するモノマーの水溶液を用いるのが好ましい。しかしながら、上述したように、グラフト重合するモノマーは非水溶性モノマーであるので、これまでの方法では良好なグラフト重合を行うことができなかった。

【0008】したがって、本発明の目的は、水中に溶解している有機化合物を選択的に除去することができる分離膜を提供することである。

【0009】また、本発明の別な目的は、そのような分離膜を製造することができる方法を提供することである。

【0010】さらに、本発明のもう一つの目的は、上記した分離膜を用いて、水中に溶解している有機化合物を選択的に除去する方法を提供することである。

【0011】

【課題を解決するための手段】上記目的に鑑み鋭意研究の結果、本発明者は、基材としてポリエチレン微多孔膜を用い、この膜に対して非水溶性モノマーをプラズマグラフト重合することにより、細孔を非水溶性モノマーのグラフト重合体で実質的に充満した分離膜とすれば、水中に存在する有機化合物を選択的に透過して水と分離することができることを発見し、本発明を完成した。

【0012】すなわち、本発明の分離膜は、ポリエチレン微多孔膜に非水溶性モノマーをプラズマグラフト重合し、もって前記微多孔膜の細孔を前記非水溶性モノマーのグラフト重合体により実質的に充満したことを特徴とする。

【0013】また、上記した分離膜を製造することができる本発明の方法は、(a) 非水溶性モノマーと界面活性剤とを水に加えて均一な非水溶性モノマーのエマルジョン液を調製し、(b) プラズマを照射してラジカルを生成させたポリエチレン微多孔膜を前記エマルジョン液に接触させ、もって、前記ポリエチレン微多孔膜の細孔を前記非水溶性モノマーのグラフト重合体により実質的に充満することを特徴とする。

【0014】さらに、水中に含まれる有機化合物を選択的に分離する本発明の方法は、ポリエチレン微多孔膜

に、非水溶性モノマーを用いたプラズマグラフト重合を行って前記微多孔膜の細孔を前記非水溶性モノマーのグラフト重合体により実質的に充満してなる分離膜を用い、パーベイパレーション法、蒸気透過法又は逆浸透法により前記非水溶性モノマーのグラフト重合体に親和性のある有機化合物を選択的に分離することを特徴とする。

【0015】以下本発明を詳細に説明する。まず本発明の分離膜について説明する。

【0016】本発明の分離膜はポリエチレン微多孔膜を基材とする。ポリエチレン微多孔膜としては、超高分子量ポリエチレン、高密度ポリエチレンからなるものを用いることができるが、強度の観点から超高分子量ポリエチレンからなるものを用いるのがよい。

【0017】ポリエチレン微多孔膜の空孔率は好ましくは30～95%、より好ましくは35～90%の範囲である。空孔率が30%未満では分離目的物の透過性が不十分であり、一方95%を超えると膜の機械的強度が小さくなり実用性に劣る。

【0018】また、平均孔径は0.005～1 μ mの範囲内にあるのがよい。平均孔径が0.005 μ m未満であると、分離の目的物の透過性が不十分となり、また平均孔径が1 μ mを超えると分離性能が低下する。

【0019】さらに、破断強度は200kg/cm²以上とするのがよい。破断強度を200kg/cm²以上とすることで、ポリエチレン微多孔膜の細孔に形成されたグラフト重合体に分離対象物が溶解した際の膨潤に対する耐変形性が十分となる。

【0020】なお、ポリエチレン微多孔膜の厚さは好ましくは0.1～50 μ m、より好ましくは0.2～25 μ mである。厚さが0.1 μ m未満では膜の機械的強度が小さく、実用に供することが難しい。一方50 μ mを超える場合は、厚すぎて透過性能を低下させ、好ましくない。

【0021】超高分子量ポリエチレンは、エチレンの単独重合体またはエチレンと10モル%以下の α -オレフィンとの共重合体からなる結晶性の線状超高分子量ポリエチレンであり、その分子量は、重量平均分子量が 5×10^5 以上、好ましくは $1 \times 10^6 \sim 1 \times 10^7$ である。超高分子量ポリエチレンの重量平均分子量は得られる分離膜の機械的強度に影響する。重量平均分子量が 5×10^5 未満では極薄で高強度の分離膜が得られない。一方、重量平均分子量の上限は特に限定されないが、重量平均分子量が 1×10^7 を超えると延伸加工による薄膜化が難しいので好ましくない。

【0022】超高分子量ポリエチレン微多孔膜の場合、超高分子量ポリエチレンに、他の比較的低分子量のポリエチレンを配合したものを用いることができる。この場合、重量平均分子量が 7×10^5 以上の超高分子量ポリエチレンを1重量%以上含有し、重量平均分子量/数平均分子量が10～300のポリエチレン組成物からなるものが

好ましい。

【0023】上記ポリエチレン組成物の重量平均分子量／数平均分子量は、10～300、好ましくは12～250である。重量平均分子量／数平均分子量が10未満では、平均分子鎖長が大きく、溶解時の分子鎖同士の絡み合い密度が高くなるため、高濃度溶液の調製が困難である。また300を超えると、延伸時に低分子量成分の破断が起こり膜全体の強度が低下する。

【0024】なお、重量平均分子量／数平均分子量は、分子量分布の尺度として用いられるものであり、この分子量の比が大きくなるほど分子量分布の幅は拡大する。すなわち重量平均分子量の異なるポリエチレンからなる組成物においては、組成物の分子量の比が大きいほど、配合するポリエチレンの重量平均分子量の差が大きく、また小さいほど重量平均分子量の差が小さいことを示している。

【0025】この超高分子量ポリエチレンのポリエチレン組成物中における含有量は、ポリエチレン組成物全体を100重量%として、1重量%以上である。超高分子量ポリエチレンの含有量が1重量%未満では、延伸性の向上に寄与する超高分子量ポリエチレンの分子鎖の絡み合いがほとんど形成されず、高強度の微多孔膜を得ることができない。一方、上限は特に限定的ではないが、90重量%を超えると、目的とするポリエチレン溶液の高濃度化の達成が困難となる。

【0026】またポリエチレン組成物中の超高分子量ポリエチレン以外のポリエチレンは、重量平均分子量が、 7×10^5 未満のものであるが、分子量の下限としては 1×10^4 以上のものが好ましい。重量平均分子量が 1×10^4 未満のポリエチレンを用いると、延伸時に破断が起こりやすく、目的の微多孔膜が得られないので好ましくない。特に重量平均分子量が 1×10^5 以上 7×10^5 未満のポリエチレンを超高分子量ポリエチレンに配合するのが好ましい。

【0027】このようなポリエチレンとしては、前述の超高分子量ポリエチレンと同種のもので挙げられるが、特に高密度ポリエチレンが好ましい。

【0028】なお、上記した各ポリエチレン微多孔膜には、いずれにおいても、必要に応じて、酸化防止剤、紫外線吸収剤、滑剤、アンチブロッキング剤、顔料、染料、無機充填剤などの各種添加剤を、本発明の目的を損なわない範囲で添加することができる。

【0029】ここで、超高分子量ポリエチレン微多孔膜の製造方法について説明する。まず超高分子量ポリエチレン単独からなる微多孔膜の場合は、例えば特開昭60-242035号に記載の方法で製造することができる。

【0030】次に、超高分子量ポリエチレンに比較的低分子量のポリエチレンを配合してなるポリエチレン組成物からなる微多孔膜の場合、以下の方法により製造することができる。

【0031】まず、上述のポリエチレン組成物を溶媒に加熱溶解することにより、高濃度溶液を調製する。この溶媒としては、ポリエチレン組成物を十分に溶解できるものであれば特に限定されず、上記特開昭60-242035号に記載のものと同じでよい。加熱溶解は、ポリエチレン組成物が溶媒中で完全に溶解する温度で攪拌しながら行う。その温度は使用する重合体及び溶媒により異なるが、140～250℃の範囲が好ましい。また、ポリエチレン組成物溶液の濃度は、10～50重量%、好ましくは10～40重量%である。

【0032】次にこのポリエチレン組成物の加熱溶液をダイスから押し出して成形する。ダイスは、通常長方形の口金形状をしたシートダイスが用いられるが、2重円筒状の中空系ダイス、インフレーションダイス等も用いることができる。シートダイスを用いた場合のダイスギャップは通常0.1～5mmであり、押し出し成形時には140～250℃に加熱される。この際押し出し速度は、通常20～30cm/分乃至2～3m/分である。

【0033】このようにしてダイスから押し出された溶液は、冷却することによりゲル状物に成形される。冷却は少なくともゲル化温度以下までは50℃/分以上の速度で行うのが好ましい。

【0034】次に、このゲル状成形物を延伸する。延伸は、ゲル状成形物を加熱し、上記と同様に、通常のテンター法、ロール法、インフレーション法、圧延法もしくはこれらの方法の組合せによって所定の倍率で行う。2軸延伸が好ましく、縦横同時延伸または逐次延伸のいずれでもよいが、特に同時2軸延伸が好ましい。

【0035】延伸温度は、ポリエチレン組成物の融点+10℃以下、好ましくは結晶分散温度から結晶融点未満の範囲である。例えば、90～140℃、より好ましくは、100～130℃の範囲である。

【0036】本発明の分離膜では、上述したポリエチレン微多孔膜の少なくとも細孔内表面に、非水溶性モノマーからなるグラフト重合体が形成されており、このグラフト重合体が実質的に細孔を満たした構造を有する。非水溶性モノマーのグラフト重合は、後述するようにプラズマグラフト重合法により行なう。

【0037】本発明では、水中に存在する有機化合物を選択的に分離する分離膜を得ることをその主目的としているので、グラフト重合するモノマーとしては、非水溶性で（すなわち水に膨潤せず、水を通さない）、分離対象物に対して良好な親和性を有するものを選択して用いる。もちろん、モノマーは、グラフト重合が可能なものである。分離対象物が水中に含まれる有機化合物、特に有機ハロゲン化合物（たとえば炭素数が2以下の低炭素数の有機ハロゲン化合物）である場合には、グラフト重合する非水溶性モノマーとして有機ハロゲン化合物に親和性のあるものを選択する。具体的には、非水溶性モノマーとして、非水溶性のアクリル系モノマー、メタクリ

ル系モノマー、スチレン系モノマー等を用いることができる。特に、非水溶性のアクリル系モノマーを用いるのが好ましい。

【0038】非水溶性のアクリル系モノマーとしては、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ベンジル、メタクリル系モノマーとしては、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル等が挙げられる。また、スチレン系モノマーとして、スチレン、 α -メチルスチレン等を用いることができる。

【0039】本発明では、上述の通り微多孔膜の細孔内表面にグラフト重合体を形成させるが、これにはプラズマグラフト重合法を用いる。プラズマグラフト重合法では、超高分子量ポリエチレン製微多孔膜にプラズマを照射して、ラジカルを生成させた後に、上記した非水溶性モノマーを微多孔膜に後述する方法により接触させ、非水溶性モノマーをグラフト重合する。

【0040】プラズマグラフト重合としては、気相重合法及び液相重合法があるが、モノマーをグラフト重合させるには液相重合法が好ましい。

【0041】グラフト重合される非水溶性モノマーではなく、基材となる微多孔膜のほうにラジカルを生成してグラフト重合することにより、細孔内表面にまで非水溶性モノマーをグラフト重合することができる。なお超高分子量ポリエチレン微多孔膜の細孔内表面以外の表面にもグラフト重合体が生成されるが、極力少なくすることが望ましい。

【0042】図1は、ポリエチレン微多孔膜2にモノマーをプラズマグラフト重合して、本発明の分離膜とする工程を概念的に示す部分断面斜視図である。(a)に示すように、ポリエチレン微多孔膜2は、膜を貫通する細孔3を多数有している。この微多孔膜にプラズマグラフト重合を行い、複数のモノマーをその表面にグラフト重合させる。図1の(b)に示すように、分離膜1では、グラフト重合した重合体4が微多孔膜の膜表面部のみならず細孔3の内表面にも形成され、細孔3がグラフト重合体4により実質的に充填された膜の一態様を示している。なお、この図ではグラフト重合体4が微多孔膜2の両面に形成されているが、本発明はこれに限らず、ポリエチレン微多孔膜2の片面及び細孔内の一部分にまでグラフト重合体4が形成されていてもよい。

【0043】なおプラズマグラフト重合の過程で副生されたホモポリマーは、トルエン等の溶剤を用いて完全に洗い流し、グラフト重合体のみをポリエチレン微多孔膜の表面上（細孔内表面及び膜表面）に残す。

【0044】プラズマグラフト重合は、具体的には以下の工程からなる。

【0045】(a)グラフト重合する非水溶性モノマーを無機又は有機溶媒に溶解又はけん濁させ、非水溶性モノマーの均一溶液を調製する。一般に、プラズマグラフト

重合では重合するモノマーの水溶液を用いるのが好ましいが、本発明で用いるモノマーは非水溶性のものであるので、本発明の方法では、まず、非水溶性モノマーを水に添加して非水溶性モノマーのエマルジョン液を調製する。このとき、さらに界面活性剤を加えて、非水溶性モノマーの均一なエマルジョン液を調製する。このエマルジョン液の調製では、界面活性剤を0.1~50重量%含有する水100重量部に、非水溶性モノマーを0.1~100重量部加えるのがよい。そして上記の配合とした液を超音波振動により攪拌して非水溶性モノマーが均一に分散してなるエマルジョン液とするのがよい。界面活性剤の量が0.1重量%未満では良好なエマルジョン液が得られず、微多孔膜表面に均一なグラフト重合体を形成することができない。一方、50重量%を超すと、グラフト重合性を阻害するおそれが生じる。また、非水溶性モノマーの量が界面活性剤を含む水100重量部に対して、0.1重量部未満では、微多孔膜の細孔に十分な量のグラフト重合体を形成することができない。一方、非水溶性モノマーの量が100重量部を超すと、重合量の制御が困難となり、細孔内表面以外の膜表面にも重合体が形成され好ましくない。

【0046】(b)圧力が 10^{-2} ~10mbarとなるアルゴン、ヘリウム、窒素、空気等のガスの存在下で、通常、周波数10~30MHz、出力1~1000Wで、1~1000秒のプラズマ処理を微多孔膜に対して行い、ポリエチレン微多孔膜の表面（細孔内表面を含む）にラジカルを生成させ、このポリエチレン微多孔膜を上記したエマルジョン液と接触させる。具体的には、上記のエマルジョン液に、ラジカルを発生させたポリエチレン微多孔膜を浸漬するのがよい。なお、この操作は、窒素ガス、アルゴンガス等をバブリングしながら、20~100℃で、1分~数日間行うのがよい。

【0047】(c)次に、得られた微多孔膜をトルエン、キシレン等で1時間程度洗浄し、乾燥させる。

【0048】以上に示したプラズマグラフト重合法により、微多孔膜の細孔をグラフト重合体で実質的に閉塞した目的の分離膜を得ることができる。プラズマグラフト重合はポリエチレン微多孔膜の表面部だけで起こるので、膜基材を劣化させることはない。またグラフト重合体は化学的に膜基材に結合しているため、経時変化を起こすこともない。

【0049】本発明の分離膜では、膜基材であるポリエチレン微多孔膜の細孔を、グラフト重合体を実質的に充填していることが必要である。細孔を充填したグラフト重合体が液体混合物の特定の成分を選択的に取り込み、それを膜の反対側まで透過させる。ポリエチレン微多孔膜の空孔率を高くしておけば、細孔内のグラフト重合体を透過する（分離される）物質の量も多くなり、効率のよい分離をすることができる。またポリエチレン微多孔膜によりグラフト重合体の膨潤が抑えられるので、膜全

体としての強度が低下することもない。
【0050】次に、上述した本発明の分離膜を用いた分離方法について説明する。

【0051】本発明の方法では、これまでに詳述した本発明の分離膜を用いて、パーベイパレーション法、蒸気透過法又は逆浸透法により水中に含まれる有機化合物の分離を行う。本発明の方法におけるパーベイパレーション法、蒸気透過法又は逆浸透法は、本発明の分離膜を用いること以外は基本的には公知のパーベイパレーション法、蒸気透過法又は逆浸透法と同様であり、本発明の分離膜を隔てて1次側に分離対象となる混合液体又は蒸気（有機化合物を含有する水又は水蒸気）を供給し、2次側を低圧側とし、混合液体の成分（有機化合物）を気体あるいは液体として2次側に取り出す。

【0052】本発明の分離方法での適用温度範囲は、分離対象物により多少異なるが、通常0～120℃、好ましくは10～100℃とする。120℃を超える温度ではポリエチレン微多孔膜の耐熱性が不十分となって膜形状の保持に問題が生じ、また0℃未満では、分離対象物にもよるが、一般には単位膜面積、膜厚及び時間当たりの透過量が少なくなって好ましくない。

【0053】また本発明の分離方法に適用できる圧力範囲は、200 kg/cm² 以下、好ましくは100 kg/cm² 以下である。200 kg/cm² を超える圧力ではポリエチレン微多孔膜の形状保持が困難となる。

【0054】ポリエチレン微多孔膜にグラフト重合する非水溶性モノマーとしてエチルアクリレート、又はブチルアクリレートを用いた場合、本発明の方法によると、水に溶解したクロロホルム、四塩化炭素、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、1,1,1-トリクロロエタン、メチレンクロライド等の有機ハロゲン化合物を良好に分離することができる。この他に、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、アセトン、テトラヒドロフラン等の有機化合物も分離することができる。

表 2

	実施例 1
モノマー	E A
モノマー濃度 (1)	5. 0
S D S 濃度 (2)	3 0
温度 (°C)	3 0
時間 (分)	30～90

表 2 注 (1) : 単位は重量%であり、S D S を含む水を10 0 重量%としたときの添加したモノマーの量 (重量%) を示す。

(2) : 単位は g / リットルであり、水 1 リットル当たりの S D S の量を示す。

【0061】浸漬後、超高分子量ポリエチレン微多孔膜をトルエン中で1昼夜洗浄し、室温で乾燥した。乾燥後に膜の重量を測定し、初期の膜重量からの変化によりグラフト重合量を測定した。結果を図 2 に示す。

【0055】
【実施例】本発明を以下の具体的実施例によりさらに詳細に説明する。

【0056】実施例 1、2 及び参考例 1
重量平均分子量 2×10^6 、膜厚 6 μm 、空孔率 46%、平均孔径 0.02 μm 、破断強度 1300 kg/cm² の超高分子量ポリエチレン微多孔膜（東燃化学（株）製：分画分子量 20 万）に、プラズマ発生装置（サムコ（株）製）を用いてプラズマを照射した。このときのプラズマ処理の条件を表 1 に示す。

表 1	
高周波出力	: 1 0 W
プラズマ照射時間	: 6 0 秒
雰囲気	: アルゴンガス
雰囲気圧	: 0. 1 mbar

【0058】ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム（以下 S D S と略す）と、エチルアクリレート（実施例 1、以下 E A と略す）又はブチルアクリレート（実施例 2、以下 B A と略す）とを表 2 に示すように水に加え、超音波振動を与えてエマルジョン液を調製した。また、参考例 1 として、比較的水に易溶なメチルアクリレート（以下 M A と略す）を用いたエマルジョン液も調製した。

【0059】プラズマ処理を施した超高分子量ポリエチレン微多孔膜を、それぞれ E A のエマルジョン液（実施例 1）及び B A のエマルジョン液（実施例 2）に浸漬し、グラフト重合を行った。グラフト重合条件（温度、時間）を表 2 に示す。同様に、プラズマ処理を施した超高分子量ポリエチレン微多孔膜を M A のエマルジョン液（参考例 1）に浸漬し、M A のグラフト重合を行った。

【0060】

実施例 2	参考例 1
B A	M A
1 0. 0	3. 0
1 0 0	—
3 0	3 0
30 ～180	10～30

【0062】図 2 からわかるように、単位時間当たりのグラフト重合量は、M A の場合が一番多く、次に E A、そして B A の順となるが、B A の場合でもグラフト重合反応時間を 2 時間程度とすれば分離膜とするのに十分な量のグラフト重合体を微多孔膜にグラフト重合することができる。

【0063】得られた膜はいずれも反応後透明となり、基材中の孔はグラフト重合体で埋められていることを確認した。また、得られた重合膜を透過型及び全反射型の

フーリエ変換型 IR 法により分析し、膜全体の組成と表面組成との比較の結果、EA、BA、又はMAが膜孔内でグラフト重合していることを確認した。

【0064】この分離膜を用い、0.1～0.3重量%のクロロホルム水溶液を供給液とし、パーベイパレーション法によりクロロホルムの分離試験を行った。供給液及び分離膜を透過した液（以下、透過液と呼ぶ）中のクロロホルムの量（濃度）を、以下のようにして測定した。まず、供給液及び透過液中のクロロホルムをヘキサンにより抽出し、この抽出液をガスクロマトグラフ（FID検出器）にかけ、それぞれの液中のクロロホルムを定量した。結果（供給液のクロロホルム濃度と透過液のクロロホルム濃度の関係）を図3に示す。

【0065】図3からわかるように、MAのグラフト重合膜が水透過性を示しているのに対し、EAのグラフト重合膜（実施例1）では、0.12重量%のクロロホルム水溶液を9.86重量%まで濃縮した。また、BAのグラフト重合膜（実施例2）では、0.11重量%のクロロホルム水溶液を33.1重量%まで濃縮した。

【0066】また、透過流束（Q）を単位時間及び単位膜面積当たりの透過液重量（ $\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$ ）として評価した。供給液のクロロホルム濃度と透過流束との関係を図4に示す。

【0067】図4からわかるように、EAのグラフト重合膜（実施例1）及びBAのグラフト重合膜（実施例2）のほうが、MAのグラフト重合膜（参考例1）より大きな透過流束を示した。

【0068】

【発明の効果】本発明の分離膜は、基材としてポリエチレン微多孔膜を用いており、有機溶媒又水に対して良好な耐膨潤性を有する。特にポリエチレンとして高密度ポリエチレンや超高分子量ポリエチレンを用いた場合、分離膜は機械的強度及び耐久性に優れる。また、再現性の良好な分離を行うことができる。

【0069】本発明の分離膜では、非水溶性モノマーからなるグラフト重合体が微多孔膜の細孔内を実質的に閉塞しているため、パーベイパレーション法、蒸気透過法あるいは逆浸透法を用いることにより、重合体と親和性のある液体を高い選択性をもって分離することができる。したがって、非水溶性モノマーとしてエチルアクリレートやブチルアクリレートを用いると、クロロホルム等の低炭素有機ハロゲン化合物を高い選択性をもって分離することができる。

【0070】本発明の分離膜の製造方法では、非水溶性モノマーと界面活性剤と水から均一なエマルジョン液を調製し、このエマルジョン液を用いてポリエチレン微多孔膜に対してグラフト重合を行っており、ポリエチレン微多孔膜の表面に均一にグラフト重合体が形成され、分離性能の良い分離膜を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】ポリエチレン微多孔膜に非水溶性モノマーをプラズマグラフト共重合する工程を概念的に示す部分断面斜視図であり、(a)はポリエチレン微多孔膜を示し、(b)はグラフト重合体を有するポリエチレン微多孔膜（分離膜）を示す。

【図2】グラフト重合時間とグラフト重合量との関係を示すグラフである。

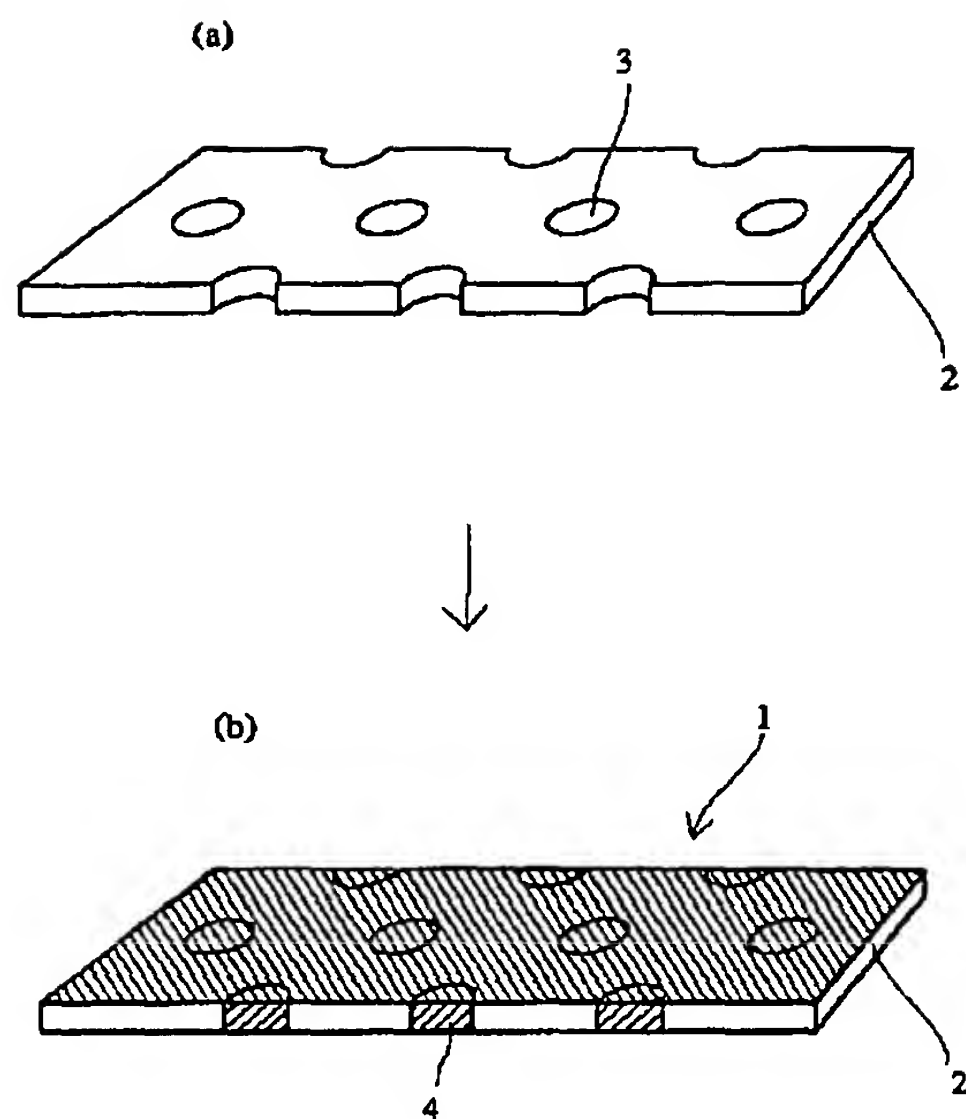
【図3】実施例1、2及び参考例1の透過試験における供給液と透過液中のクロロホルムの量の関係を示すグラフである。

【図4】実施例1、2及び参考例1の透過試験における供給液中のクロロホルム量と透過流束との関係を示すグラフである。

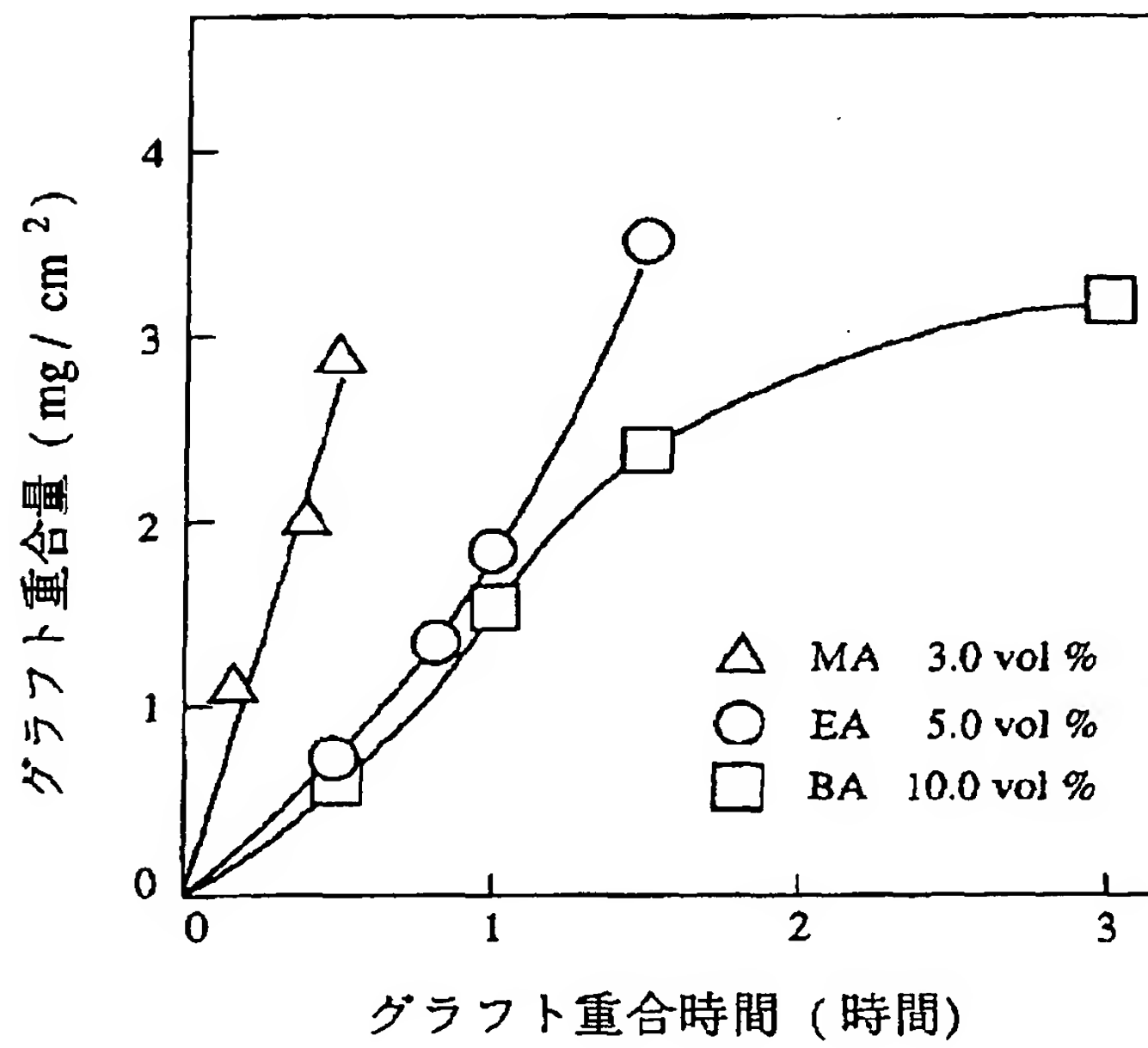
【符号の説明】

- 1 分離膜
- 2 ポリエチレン微多孔膜
- 3 細孔
- 4 グラフト重合体

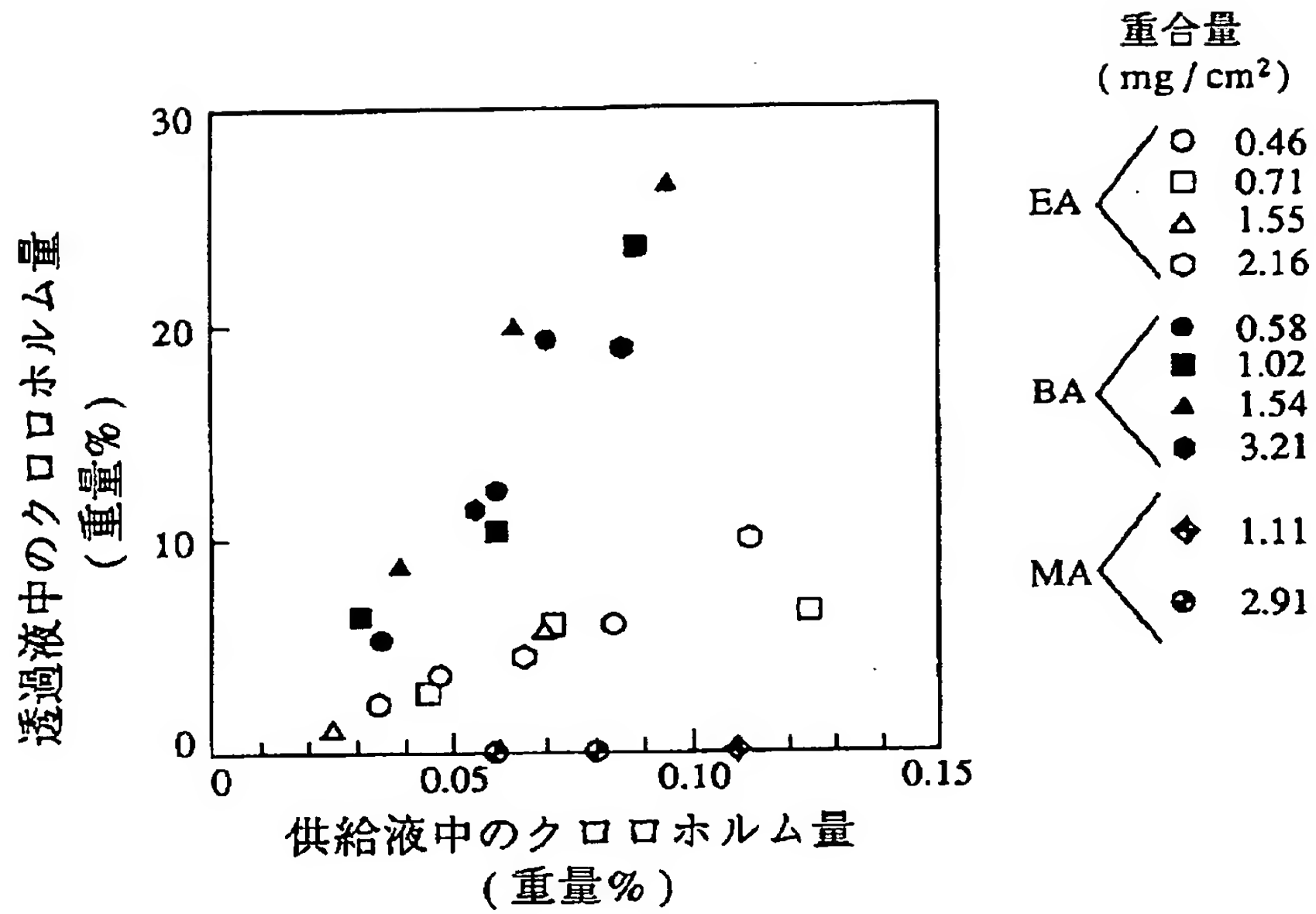
【図 1】



【図 2】



【図3】



【図4】

